Ueber Schwefelderivate des Phenols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Max Völker
aus Kirchhain.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Marburg
1911.

Buchdruckerei Julius Schröder, Kirchhain.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg angenommen am 7. Juli 1911.

Berichterstatter Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Zincke.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

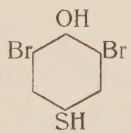
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0073

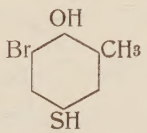
Allgemeiner Teil.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft sind von Zincke und Glahn [1]) einerseits und Zincke und Brune [2]) anderseits Versuche zur Darstellung chinoider Schwefelverbindungen veröffentlicht worden. Als Ausgangskörper haben Zincke und Glahn das Dibromthiohydrochinon (I) benutzt, während Zincke und Brune vom Methylbromthiohydrochinon (II) ausgingen.

I.

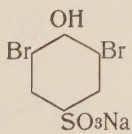


II.

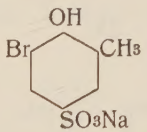


Beide Verbindungen lassen sich leicht darstellen. Man geht in dem einen Falle von der Dibromphenolsulfosäure aus, im andern von der Monobrom-o-kresolsulfosäure.

III.



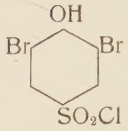
IV.



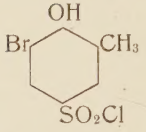
Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid werden daraus die entsprechenden Sulfochloride (V u. VI) erhalten, die durch Reduktion in die Merkaptane übergehen.

1) Ber. 40. 3039.
2) Ber. 41. 902.

V.

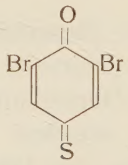


VI.

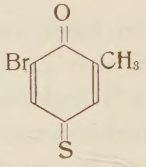


Versuche, durch Oxydation der Thiohydrochinone Abkömmlinge des bisher noch nicht bekannt gewordenen Thiochinons zu erhalten (VII u. VIII),

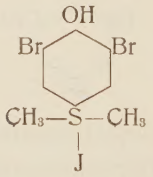
VII.

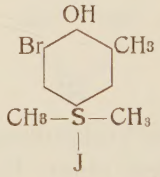


VIII.



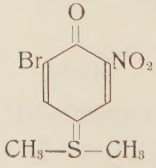
führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Dagegen ließen sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf die aus den Thiohydrochinonen und Jodmethyl entstehenden Sulfoniumjodide



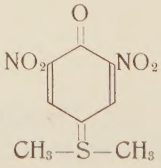


Verbindungen erhalten, die wahrscheinlich als Chinone aufzufassen sind (IX, X u. XI).

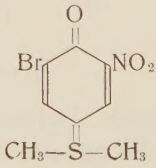
IX.



X.



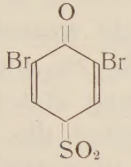
XI.



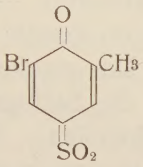
Weiterhin zeigte es sich, daß man auch von den Phenolsulfochloriden ausgehend zu chinoiden Sulfoverbindungen gelangen kann. Versetzt man die Lösung

der Sulfochloride (V u. VI) in Aceton mit Alkali oder Ammoniak, so tritt eine intensive Gelbfärbung ein, die wohl auf die Bildung chinoider Verbindungen zurückzuführen ist, denen die folgenden Formeln zukommen.

XII.

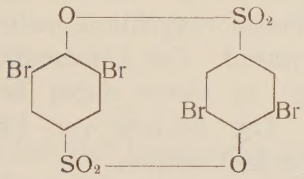


XIII.

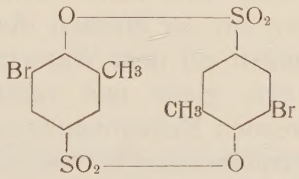


Diese einfachen Sulfochinone lassen sich aber nicht isolieren. Aehnlich vielen Methylenchinonen erleiden sie leicht Polymerisation. Nur die polymeren Verbindungen, die wahrscheinlich bimolekular sind, ließen sich bisher rein abscheiden (XIV u. XV).

XIV.

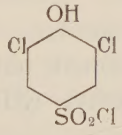


XV.

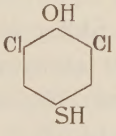


Auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Zincke habe ich die Versuche über Phenolsulfochloride und über Abkömmlinge des Thiohydrochinons fortgesetzt und auf das Dichlorphenolsulfochlorid und das daraus durch Reduktion entstehende Dichlorthiohydrochinon ausgedehnt.

XVI.



XVII.



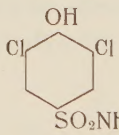
Das Sulfochlorid wurde aus dem 2.6-Dichlor-1-phenol-4-sulfonsauren Natrium dargestellt.

Dieses ist schon von Kolbe und Gauhe [1]) beschrieben worden. Es wurde beim Chlorieren von p-Phenolsulfonsaurem Natrium mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhalten. Ich habe anfangs die Chlorierung auf diese Art ausgeführt, konnte jedoch keine befriedigende Ausbeute erhalten (ca. 15% d. Theorie). Auch durch Aenderung der Versuchsbedingungen konnte die Ausbeute nicht wesentlich erhöht werden. Das nascierende Chlor wirkt zu energisch und eliminiert die Sulfogruppe unter Bildung von höher chlorierten Phenolen. Wenn man dagegen die berechnete Menge Chlorgas in einem langsamen, gleichmäßigen Strom in eine Suspension des Salzes in Wasser einleitet, läßt sich die Ausbeute auf 75—80% der Theorie steigern.

Die Ueberführung des Dichlorsulfonsauren Salzes in das Sulfochlorid mittels Phosphorpentachlorid hat sich nicht bewährt; das Reaktionsprodukt wird nur schwer fest. Sie bereitete aber keine Schwierigkeit, wenn man die Sulfosäure mit der 3fachen Menge Phosphoroxychlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Umwandlung ist eine glatte und vollständige; es treten dabei keine störenden Nebenreaktionen auf. Die Bildung von Phosphorsäureestern ist niemals beobachtet worden.

Während das Sulfochlorid in normaler Weise mit Anilin unter Bildung des Anilids (XVIII) reagiert,

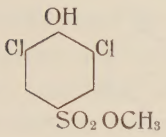
XVIII.



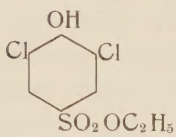
konnte das Sulfamid nicht dargestellt werden. Wenn man methyl- oder aethylalkoholisches Ammoniak auf das Chlorid einwirken läßt, so entsteht der Methyl- (XIX) resp. der Aethylester (XX).

1) Ann. 147, 76.

XIX.

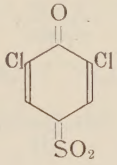


XX.



Hierbei tritt, gerade so wie bei der entsprechenden Bromverbindung, als Zwischenprodukt ein Körper auf, der der Lösung eine intensiv gelbe Farbe erteilt. Dieselbe Färbung nimmt die Lösung an, wenn man anstelle von Ammoniak Alkali anwendet. Zweifellos tritt Chlorwasserstoffabspaltung ein; es entsteht zunächst ein chinoider Körper (XXI) der folgenden Formel,

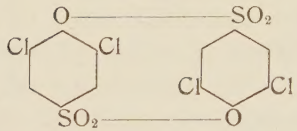
XXI.



welcher der Lösung die gelbe Farbe erteilt und der durch Addition von Alkohol bezw. Anilin die Ester oder das Anilid bildet.

Das als Zwischenprodukt auftretende Sulfonchinon hat sich aber nicht isolieren lassen, auch nicht in indifferenten Lösungsmitteln. Läßt man auf die Lösung des Sulfochlorides in Aceton Kaliumacetat einwirken, so tritt zunächst tief gelbe Farbe ein, welche ohne Frage durch das entstandene Sulfochinon hervorgerufen wird. Die gelbe Farbe verschwindet aber bald und gleichzeitig scheidet sich ein farbloser Körper von der Zusammensetzung des Sulfochinons aus. Sicher liegt ein polymeres Sulfochinon vor, von dem sich wegen seiner Schwerlöslichkeit die Molekulargröße nicht bestimmen ließ. Vermutlich ist es bimolekular.

XXII.

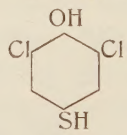


Während dasselbe sich gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ziemlich träge verhält, reagiert es sehr leicht mit Alkoholen und primären Aminen.

Es verhält sich dabei, wie man es von dem einfachen Sulfochinon erwarten kann. Alkohol und Anilin werden addiert; es entstehen die entsprechenden Ester (XIX u. XX) und das Anilid (XVIII).

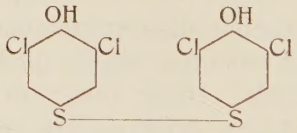
Das Sulfochlorid läßt sich sehr leicht mittels Zink und Salzsäure zum Merkaptan (XXIII) reduzieren.

XXIII.



Dieses ist an der Luft ziemlich beständig. In alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid behandelt oxydiert es sich zum Disulfid (XXIV).

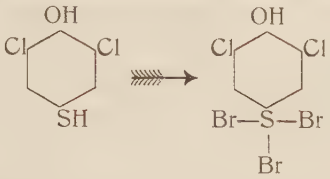
XXIV.



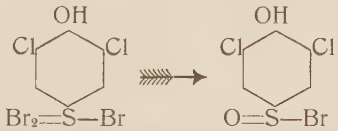
Läßt man auf das Merkaptan in Eisessiglösung Brom oder Chlor einwirken, so erhält man das Sulfobromid resp. das Sulfochlorid der Dichlor-p-phenolsulfosäure. Diese unmittelbare Umwandlung der Merkaptane ist von Zincke und seinen Schülern auch in anderen Fällen beobachtet [1]) worden, es scheint hier eine allgemein

1) Zincke u. Frohneberg Ber. 42, *2722.*
Dahm, Dissertation Marburg 1911. Ber. 43, 837.

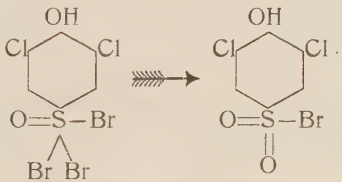
gültige Reaktion vorzuliegen. Die Einwirkung von Brom auf das Merkaptan ist wohl so zu erklären, daß das Wasserstoffatom des Schwefelwasserstoffrestes durch Brom ersetzt wird, und daß das Schwefelatom unter Addition von zwei weiteren Bromatomen vierwertig wird.



Dieser Körper reagiert mit Wasser unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff, und es entsteht Sulfinsäurebromid,

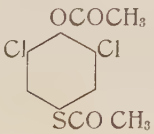


das durch weitere Oxydation mit Brom und Wasser das Sulfobromid gibt.

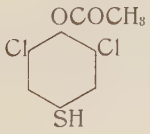


Kocht man das Merkaptan mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder einiger Körnchen Natriumacetat, so erhält man seine Diacetylverbindung (XXV). Die Monoacetylverbindung (XXVI) wird erhalten, wenn man das Merkaptan nur mit Essigsäureanhydrid erwärmt.

XXV.

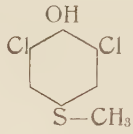


XXVI.

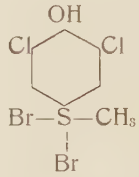


Die weiteren Untersuchungen beziehen sich auf den Methyläther (XXVII) des Merkaptans. Dieser entsteht, wenn man das Merkaptan in Methylalkohol löst und mit der berechneten Menge Natriummethylat und Jodmethyl in der Kälte versetzt. Leichter und in besserer Ausbeute erhält man die Methylverbindung, wenn man die für den Eintritt von 1-Methyl berechnete Menge Dimethylsulfat auf eine alkalische Lösung des Merkaptans einwirken läßt. Die Ausbeute beträgt dann bis 90% der Theorie und mehr.

XXVII.



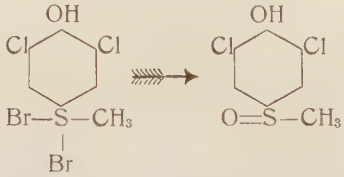
XXVIII.



Bei der Einwirkung von Brom auf das Methylsulfid wird der Schwefel vierwertig, es entsteht ein Dibromid (XXVIII). Dieses ist jedoch nicht beständig. Schon nach kurzer Zeit spaltet es Brom ab und bildet allmählich den Methyläther zurück.

Wird das Dibromid in Eisessiglösung mit Wasser versetzt, so bildet sich das Sulfoxyd (XXIX).

XXIX.

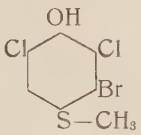


Diese Reaktion ist, wie schon Zincke und Frohneberg [1]) gezeigt haben, umkehrbar. Läßt man auf eine Lösung des Sulfoxyds (XXIX) in Eisessig oder Chloroform gasförmigen Bromwasserstoff einwirken, so bildet sich das

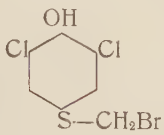
1) Ber. *42*, 2723.

Dibromid (XXVIII) zurück. Bleibt das Dibromid in Eisessig oder Chloroformlösung mehrere Tage stehen, so tritt mit gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung Bromsubstitution ein. Es entsteht ein Monobromdichlorphenolmethylsulfid (XXX u. XXXI), für das zwei Formeln in Betracht kommen.

XXX.



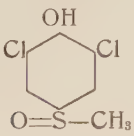
XXXI.



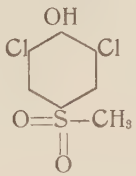
Eine sichere Entscheidung zwischen beiden habe ich nicht treffen können; am wahrscheinlichsten erscheint die Formel XXX, welche ich auch für die Verbindung annehme.

Durch Oxydation des Methyläthers mit Perhydrol erhält man, je nach den Bedingungen, das schon oben erwähnte Sulfoxyd (XXIX) oder das Sulfon (XXXII) oder auch eine Doppelverbindung von Sulfoxyd und Sulfon (XXXIII).

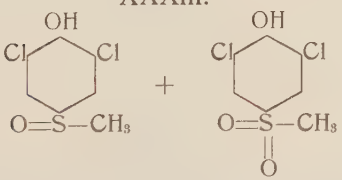
XXIX.



XXXII.



XXXIII.

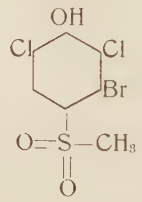


Das Sulfoxyd bildet sich, wenn man ein Molekül des Methylsulfids in Eisessiglösung mit 1 Molekül Wasserstoffperoxyd in der Kälte allmählich versetzt und mehrere Tage sich selbst überlässt. Das Sulfon entsteht, wenn man auf

das in wenig Eisessig gelöste Methylsulfid 2 Moleküle Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme einwirken läßt. Die Doppelverbindung wurde erhalten, wenn man das in wenig Eisessig gelöste Methylsulfid mit einem großen Ueberschuß von Perhydrol in der Kälte behandelt. Nach mehrtägigem Stehen hat sich dann eine vollkommen einheitlich krystallisierte Masse ausgeschieden, deren Analyse Mittelwerte von Sulfoxyd und Sulfon zeigte. Es ist mir nicht gelungen, eine Trennung von Sulfoxyd und Sulfon durch fraktionierte Krystallisation durchzuführen. Wurde die Substanz aus heißem Eisessig fraktioniert mittels Wasser gefällt, so zeigten die einzelnen Fraktionen einen einheitlichen, scharfen Schmelzpunkt. Auch die daraus dargestellte Acetylverbindung zeigte einheitlichen Charakter. Aehnliche Beobachtungen hat kürzlich Hinsberg [1]) gemacht, welcher eine Doppelverbindung zwischen Sulfid uud Sulfoxyd beim Dithioacetanilid erhalten hat.

Das Sulfon des Monobromdichlorphenolmethylsulfids (XXXIV) ist ebenfalls dargestellt worden; es bildet sich analog dem des Dichlormethylsulfids, wenn man auf das in wenig Eisessig gelöste 2.6-Dichlor-3-brom-1-phenol-4-methylsulfid 2 Moleküle Wasserstoffperoxyd einwirken läßt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

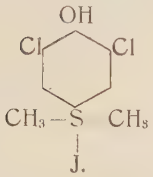
XXXIV.



Aus dem Dichlorphenolmethylsulfid habe ich endlich noch das 2.6-Dichlor-1-phenol-4-methylsulfoniumjodid (XXXV) dargestellt.

1) Hinsberg Ber. 42, 1278.

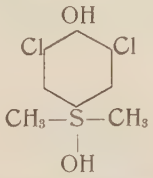
XXXV.



Es entsteht aus dem Merkaptan durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von wässrigem Alkali. Die Ausbeuten sind aber wenig befriedigende. Entgegen den Erfahrungen von Glahn, Brune und Frohneberg [1]) erhält man das Sulfoniumjodid auch durch Addition von Jodmethyl an das Methylsulfid und zwar sind die Ausbeuten bedeutend bessere, wie bei dem zuerst genannten Verfahren. Das Sulfoniumjodid ist ein schön krystallisierender und neutral reagierender Körper, der sich bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzt. Mit frisch gefälltem Chlorsilber läßt er sich leicht in das Sulfoniumchlorid überführen, das auch schön krystallisiert; bei erhöhter Temperatur spaltet es Chlormethyl ab.

Zu seiner näheren Charakterisierung wurde es in das Chloroplatinat $(C_8H_9Cl_2SOHCl)_2PtCl_4$ und in das Dichromat $C_8H_9Cl_2SO)_2Cr_2O_7$ übergeführt.

Läßt man auf das Sulfoniumchlorid in wässeriger Lösung Silberoxyd einwirken, so erhält man nicht die entsprechende Sulfoniumbase,

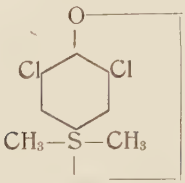


sondern eine um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung.

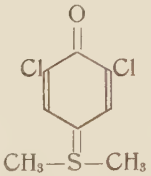
1) Zincke u. Glahn Ber. 40, 3039.
„ „ Brune Ber. 41, 902.
„ „ Frohneberg Ber. 42, 2723.

Ob dieser Verbindung die Anhydrid- (XXXVI) oder die Chinonformel (XXXVII) zukommt, konnte nicht entschieden werden.

XXXVI.



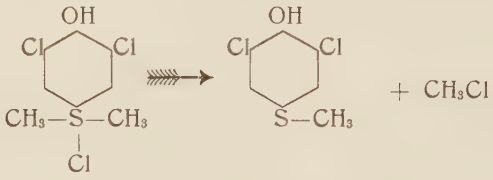
XXXVII.



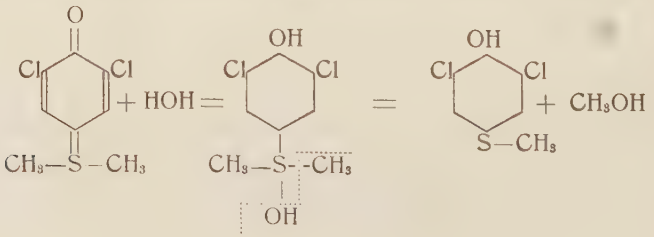
Das Anhydrid addiert spielend leicht Halogenwasserstoffsäuren unter Rückbildung der entsprechenden Sulfoniumhaloidsalze.

Versuche durch Kochen des Sulfoniumchlorids mit Anilin und Chinolin Chlorwasserstoff abzuspalten, verliefen anders wie erwartet.

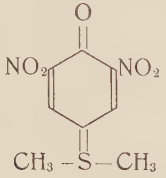
Bei den hohen Temperaturen wird Chlormethyl abgespalten und man erhält den Methyläther.

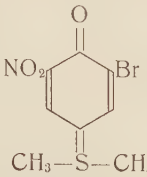


Hält man die wässrige Lösung des Anhydrids mehrere Stunden im Sieden, dann bildet sich auch hier unter Abspaltung von Methylalkohol der Methyläther. Der Verlauf der Reaktion wird so zu deuten sein, daß sich zunächst Wasser addiert und dann Methylalkohol abspaltet.



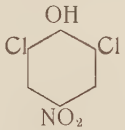
Die Einwirkung von Salpetersäure auf das 2.6-Dibrom-1-phenyl-4-methylsulfoniumjodid führt nach Zincke und Glahn [1]) zu folgenden Verbindungen:



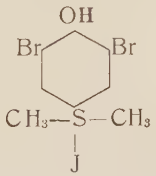


Bei der Dichlorverbindung habe ich merkwürdigerweise die entsprechenden Körper nicht erhalten können, trotz zahlreicher Versuche. Die Einwirkung von konz. Salpetersäure auf die Sulfoniumhaloidsalze in der Wärme führte zu keinem einheitlichen Körper; höchst wahrscheinlich entstehen Gemische von einfach und zweifach nitrierten Sulfoniumverbindungen und Pikrinsäure. Wirkt Salpetersäure von G.1.4 in der Kälte auf das Sulfoniumchlorid ein, dann bildet sich 2.6-Dichlor-4-nitrophenol (XXXVIII).

XXXVIII.



Daß die schwefelhaltige Gruppe bereits in der Kälte leicht durch die Nitrogruppe verdrängt wird, ist überraschend, um so mehr, als nach den Beobachtungen von Zincke und Glahn eine Abspaltung der Sulfogruppe bei dem entsprechenden bromierten Sulfoniumjodid



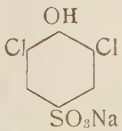
selbst in der Wärme nicht erfolgte.

---

1) Ber. 40, 3040.

Experimenteller Teil.

2.6-Dichlor-1-phenol-4-sulfonsaures Natrium.



Dieser Körper entsteht nach den Angaben von Kolbe und Gauhe [1]) beim Chlorieren von p-Phenolsulfosaurem Natrium mit Kaliumchlorat und Salzsäure.

10 Teile p-phenolsulfonsaures Natrium werden mit drei Teilen Kaliumchlorat innig gemengt und die Mischung in einer Porzellanschale mit 22 Teilen roher, käuflicher Salzsäure unter Umrühren übergossen. Es erfolgt bald eine Reaktion, ohne daß man es nötig hat, das Gefäß zu erwärmen, und nach kurzer Zeit hat sich die Flüssigkeit in eine breiartige Masse verwandelt. Bei Anwendung größerer Mengen muß man, da die Reaktion zu heftig wird, diese durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser mäßigen. Zur Reindarstellung des Salzes wird die durch Filtrieren von der Mutterlauge möglichst befreite Krystallmasse zuerst mit etwas absoluten Alkohol und dann mit Aether gewaschen, um beigemengte höher chlorierte Phenole zu entfernen, und hernach aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus der ersten Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen und weitere Behandlung noch mehr gewinnen.

1) Ann. 147, 76

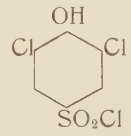
2.6-Dichlor-1-phenol-4-sulfonsaures Natrium krystallisiert in glänzenden Nadeln, ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Die Ausbeute an reinem chlorierten Salz war eine sehr schlechte, sie betrug 15 % der Theorie. Um dieselbe zu verbessern, wurden bei der Darstellung verschiedene Veränderungen getroffen. So wurde das phenolsulfonsaure Natrium fein pulverisiert mit der oben angegebenen Menge Salzsäure aufgeschlemmt und unter beständigem Rühren am Rührwerk das fein gepulverte Kaliumchlorat nach und nach in kleinen Portionen zugesetzt. Zuerst wurde mit Eis gekühlt, als sich aber das Reaktionsgemisch etwas stärker erwärmte, wurde eine Kältemischung von Eis und Kochsalz zum Kühlen verwendet, sodaß die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 12° C. stieg. Auch hier bildete sich eine breiartige gelbbraune Krystallmasse, die abgesaugt und von den höher gechlorten Phenolen befreit wurde. Die letzteren haften derart fest an dem Dichlorprodukt, daß nur mehrfaches Auskochen mit absolutem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser bei Zusatz von Tierkohle, zu einem reinen Ausgangsmaterial führte. Leider läßt sich auch nach dieser Methode die Ausbeute nicht wesentlich erhöhen. Darauf wurde weniger Kaliumchlorat zugefügt, aber auch hierdurch wurde keine Aenderung herbeigeführt. Das nascierende Chlor wirkt so energisch, daß es die Sulfogruppe eliminiert und höher chlorierte Phenole entstehen läßt.

Ungleich bessere Ausbeuten erhielt ich, als ich an Stelle von Kaliumchlorat und Salzsäure freies Chlor in der berechneten Menge anwandte. Das nötige Chlor wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Permanganat dargestellt. Man gibt die berechnete Menge 130 gr. Kaliumpermanganat in einen Rundkolben von 1—1½ l Inhalt und läßt durch einen Scheidetrichter langsam konzentrierte Salzsäure zutropfen. Das entstandene Chlor leitet man, nachdem es mit destilliertem Wasser gewaschen ist, in

eine Suspension von 200 gr. p-phenolsulfosaures Natrium in 400 ccm Wasser. Durch starkes Umrühren — am besten am Rührwerk — wird das langsam eingeleitete Chlor, gleichmäßig verteilt, sodaß die Reaktion in erwünschtem Sinne verläuft. Man hat die Reaktion vollständig in der Hand, da man die Zufuhr des Chlors gut regulieren kann. Allerdings dauert die Chlorierung nach dieser Methode ziemlich lange, ca. 8 Stunden, sie hat jedoch den Vorzug, die Ausbeute des nach der oben angegebenen Weise gereinigten Dichlorproduktes auf 75—80% der Theorie zu erhöhen.

2.6-Dichlor-1-phenol-4-sulfochlorid.



Um das sulfosaure Salz in das Sulfochlorid überzuführen, wurden verschiedene Versuche zu je $2^1/_2$ gr. des Salzes mit der ein-, zwei- und dreifachen äquivalenten Menge Phosphoroxychlorid bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Frühere im Institut mit Phosphorpentachlorid gemachte Versuche hatten schlechte Ergebnisse gezeigt, weshalb der Ersatz der OH-Gruppe fast nur noch mit Phosphoroxychlorid bewirkt wurde. Verfasser hat die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid einigemal versucht, konnte aber daraus das Sulfochlorid nicht fest erhalten. Das Reaktionsprodukt war schmierig und wurde selbst nach mehrtägigem Stehen in Eiswasser nicht fest. Die Versuche mit Pentachlorid wurden deshalb nicht weiter ausgedehnt, zumal die Ausbeute an Sulfochlorid bei der Behandlung mit Oxychlorid eine sehr gute war.

Aus den oben angeführten Versuchen ergab sich, dass die Reaktion am besten von statten geht, wenn man auf ein Molekül des Salzes drei Moleküle des Oxychlorids

anwendet. Man erwärmt das Gemisch[1]) mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade in einem Kolben mit eingeschliffenen Steigrohr. Gegen Ende der Reaktion entnimmt man von Zeit zu Zeit dem Kolben Proben und versetzt diese mit kaltem Wasser. Wird das Reaktionsprodukt fest, dann ist die Chlorierung beendet. Man lässt erkalten und giesst das Produkt darauf in ein Gefäss, das zur Hälfte mit Eiswasser angefüllt ist. Bei beständigem Umrühren scheidet sich das Sulfochlorid rasch fest ab. Anstelle des Kolbens, aus dem man das Sulfochlorid sehr schlecht herausbringt, kann man sich zu dieser Reaktion einer Porzellanschale bedienen, über die man einen Trichter von entsprechender Grösse stülpt. Die Ausbeute beträgt bis 90% der Theorie.

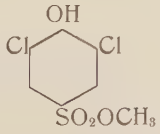
Das Sulfochlorid ist in Alkohol, Benzol, heissem Eisessig leicht löslich, schwer löslich in Benzin. Es wird aus Eisessig umkrystallisiert, dem man nach dem Abkühlen Salzsäure zusetzt. Das Sulfochlorid scheidet sich in feinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 126 und 127°.

Ein kleiner Teil des Sulfochlorids wurde nochmals aus Benzol-Benzin umkrystallisiert und bei 50—60° im Röhrenexsiccator bei Gegenwart von Paraffin getrocknet.

I. 0,1474 gr. Sbst. gaben 0.1500 gr. CO_2 und 0.0166 gr. H_2O
II. 0.1783 gr. Sbst. gaben 0.2912 gr. AgCl und 0.1575 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_3O_3Cl_3S$	Gefunden:	
Mgw. 261.44.	I.	II.
C = 27.55	27.75	—
H = 1.15	1.26	—
Cl = 40.68	—	40.39
S = 12.26	—	12.13

2.6-Dichlorphenol-4-sulfonsaures Methyl.



Das Sulfochlorid wurde in drei Teilen absolutem Methylalkohol gelöst und in der Kälte etwa mit einem

1) Man kann mit beliebigen Mengen arbeiten.

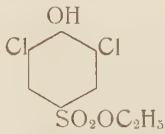
Teil 25% Ammoniak oder einer entsprechenden Menge Alkali versetzt. Nachdem die zunächst intensiv gelb gewordene Lösung sich wieder entfärbt hatte, verdünnte man mit Wasser und säuerte mit Salzsäure an. Es schied sich ein weisser krystallinischer Körper ab. Zur Reinigung wurde der Niederschlag mit heissem Methylalkohol ausgezogen, abfiltriert und im Filtrat wieder durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Die Methylverbindung wurde aus heißem Benzol umkrystallisiert und zur Analyse im Röhrenexsiccator bei 70° getrocknet.

Der Methylester krystallisiert in feinen Nadeln vom Schmp. 166°, die sich in Alkali und Soda ohne Veränderung lösen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin.

0.1588 gr. Sbst. gaben 0.1917 gr. CO_2 und 0.0325 gr. H_2O

Berechnet für $C_7H_6Cl_2SO_4$	Gefunden:
Mgw. 257.01.	
C = 32.70	32.93
H = 1.86	1.82.

2.6-Dichlorphenol-4-sulfonsaures Aethyl.



Der Aethyläther wurde analog der Methylverbindung dargestellt. Das Sulfochlorid wurde in drei Teilen absoluten Aethylalkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge 25% Ammoniak oder Alkali versetzt. Auch hier zeigte sich zunächst Gelbfärbung und nach einiger Zeit Entfärbung der Lösung. Als darauf mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert wurde, fiel der Körper krystallinisch aus. Er krystallisiert in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, deren Schmp. bei 157° liegt.

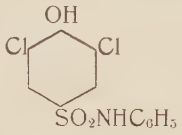
Der Aethylester ist leicht löslich in Alkali, Soda, Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol, schwer lös-

lich in kaltem Benzol und Benzin. Zur Analyse wurde ein Teil aus Benzol umkrystallisiert.

0.1008 gr. Sbst. gaben 0.1371 gr. CO_2 und 0.0278 gr. H_2O.

Berechnet für $C_8H_8Cl_2SO_4$	Gefunden:
Mgw. 271.02	
C = 35.44	35.63
H = 2.95	3.08.

2.6-Dichlorphenol-4-sulfanilid.



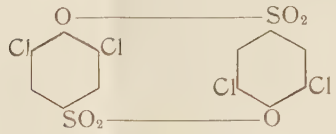
Das fein gepulverte Sulfochlorid wird mit überschüssigem Anilin angerieben, wobei sich durch starkes Erwärmen eine Reaktion bemerkbar macht. Darauf gibt man etwas absoluten Alkohol hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad, bis Lösung eingetreten ist. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Man reinigt das Anilid, indem man es in Alkohol löst, mit Tierkohle einige Zeit am Rückflusskühler kocht, dann filtriert und mit Wasser wieder fällt.

Das Anilid wurde zur Analyse aus Benzol umkrystallisiert. Es bildet schöne, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 181°. Es ist in Alkali, Soda, Alkohol, Aether, Eisessig und heißem Benzol leicht löslich, schwer in Benzin und kaltem Benzol.

I. 0.1708 gr. Sbst. gaben 0.2846 gr. CO_2 und 0.0508 gr. H_2O,
II. 0.1654 gr. Sbst. gaben 0.1488 gr. AgCl,
III. 0.3658 gr. Sbst. gaben 15.25 ccm N (15°, 733 mm).

Berechnet für $C_{12}H_9Cl_2SNO_3$	Gefunden:		
Mgw. 318.07	I.	II.	III.
C = 45.28	45.44	—	—
H = 2.89	3.12	—	—
Cl = 22.30	—	22.24	—
N = 4.42	—	—	4.76.

2.6-Dichlor-4-sulfochinon.



4 gr. Dichlorphenolsulfochlorid werden in 10 ccm Aceton kalt gelöst, dann setzt man 7 ccm einer wässrigen 20% Natriumacetatlösung zu und rührt gut durch. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Es findet Salzsäureabspaltung statt, und zweifellos entsteht ein chinoider Körper, der jedoch nicht isoliert werden konnte. Nach einigem Stehen wird die Lösung wieder farblos und gleichzeitig scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ab. Man überläßt ihn einige Stunden sich selbst, filtriert dann ab und wäscht ihn zuerst mit verdünntem Aceton (2 Vol. Aceton, 1 Vol. Wasser) und zuletzt mit Wasser aus, um beigemengtes Chlorkalium zu entfernen. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie, da ein Teil des Sulfochlorids unverändert bleibt respektiv in die Sulfosäure übergeht.

Das Sulfochinon, das höchst wahrscheinlich bimolekular ist, ist ein weißer, krystallinischer Körper, der sich beim Aufbewahren an der Luft rosa färbt. Er ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Heißes Benzol löst geringe Mengen, die sich beim Erkalten in kleinen Blättchen wieder abscheiden. Man kann ihn aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Das polymere Sulfochinon zersetzt sich ohne zu schmelzen etwas unterhalb der Siedetemperatur der konzentrierten Schwefelsäure bei 285°. Analysiert wurde die nicht umkrystallisierte Substanz.

I. 0.1648 gr. Sbst. gaben 0.1927 gr. CO_2 und 0.0171 gr. H_2O,
II. 0.1371 gr. Sbst. gaben 0.1726 gr. AgCl.

Berechnet für $C_6H_2Cl_2SO_3$	Gefunden:	
Mgw. 224.98	I.	II.
C = 32.01	31.89	—
H = 0.89	1.16	—
Cl = 31.27	—	31.38.

Das Sulfochinon verhält sich anscheinend indifferent, sowohl gegen starke Oxydations-, wie Reaktionsmittel. Mit Alkoholen und primären Aminen tritt es jedoch leicht in Reaktion, indem dieselben Verbindungen entstehen, wie aus dem Sulfochlorid.

Einwirkung von Methylalkohol. 1 Tl. Dichlorsulfochinon wird mit der zehnfachen Menge Methylalkohol und der 1—2fachen Menge 25-prozentiger Kalilauge am Rückflußkühler erwärmt. Nachdem das Chinon in Lösung gegangen ist, läßt man erkalten und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Es wird abgesaugt und auf die oben angegebene Weise gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 166°.

Ein Gemisch dieses Esters mit dem aus dem Sulfochlorid dargestellten Methylester schmilzt bei 166°, wodurch die Identität beider Substanzen erwiesen ist.

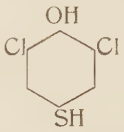
Einwirkung von Aethylalkohol. Man löst ein Tl. Dichlorsulfochinon in der 10fachen Menge absoluten Alkohols und erwärmt mit der zweifachen Menge 25%-iger Kalilauge am Rückflußkühler, bis Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten wird stark mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure gefällt und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Man erhält schöne weiße Nädelchen, die bei 157° schmelzen und mit dem oben beschriebenen Aethylester identisch sind. Auch eine Mischprobe beider Substanzen ergab denselben Schmelzpunkt.

Einwirkung von Anilin. Das Sulfochinon wird in wenig kochendem Anilin gelöst und darauf einige Zeit mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Anilid mit Salzsäure gefällt und wie oben angegeben gereinigt. Aus heißem Benzol krystallisiert es in schönen langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 181°. Es ist

identisch mit dem aus dem Sulfochlorid dargestellten Anilid. Ein Gemisch beider Körper zeigt denselben Schmelzpunkt.

Reduktion von 2.6-Dichlor-1-phenol-4-sulfochlorid.

2.6-Dichlorthiohydrochinon.



Die Reduktion erfolgte in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure. Zu diesem Zweck löst man in einem Kolben mit Rückflußkühler 20 gr. des Sulfochlorids [1]) in 80 ccm absoluten Alkohol, gibt 60 gr. Zinkstaub (70%) hinzu und läßt zuerst bei Zimmertemperatur unter Kühlung mit Wasser durch einen Tropftrichter langsam konzentrierte Salzsäure zutropfen. Vorerst macht sich keine Wasserstoffentwicklung bemerkbar, da derselbe zur Reduktion vollständig aufgebraucht wird. Allmählich färbt sich die ursprünglich dunkle Lösung heller; die Reduktion geht ihrem Ende zu, was an der langsam stärker werdenden Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen ist. Um die Reaktion zu vervollständigen, erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad, und zwar so lange, bis die Lösung gänzlich farblos geworden ist. Man läßt erkalten und filtriert in eine Schale ab, läßt den Alkohol zum größten Teil unter dem Abzug verdunsten und verdünnt mit Wasser.

Das Merkaptan scheidet sich in großen, weißen Flocken ab. Diese werden abfiltriert und im Vakuumexsiccator getrocknet. Der im Kolben zurückgebliebene Zinkstaub wird noch zweimal mit absolutem Alkohol und

1) Es empfiehlt sich nicht, mit größeren Mengen zu arbeiten, da sonst die Ausbeuten schlecht werden.

etwas Salzsäure ausgekocht, um das an dem ungelösten und schwammig gewordenen Zinkstaub anhaftende Merkaptan zu gewinnen. Die Ausbeute beträgt bis 80% der Theorie.

Das Merkaptan ist sehr beständig und geht beim Liegen an der Luft nicht in das Disulfid über. Es ist leicht löslich in Alkali, Soda, Alkohol, Aether, Benzol und Benzin, etwas schwerer in kaltem Eisessig und schwer löslich in kaltem Ligroin. Es wurde aus Ligroin umkrystallisiert und die ausfallenden feinen Blättchen und Nädelchen nach dem Absaugen im Röhrenexsiccator getrocknet. Schmelzpunkt 61°.

I. 0.2851 gr. Sbst. gaben 0.3852 gr. CO_2 und 0.0565 gr. H_2O
II. 0.1698 gr. Sbst. gaben 0.2474 gr. AgCl

Berechnet für $C_6H_4Cl_2SO$	Gefunden:	
Mgw. = 194,99	I.	II.
C = 36.94	36.85 %	—
H = 2.05	2,21 %	—
Cl = 36.11	—	36.03 %.

Das Merkaptan, das sehr beständig ist, oxydiert sich unter der Einwirkung von Ferrichlorid zum Disulfid. Bei der Einwirkung von anderen Oxydationsmitteln wie Chromsäure, Salpetersäure etc. konnte kein krystallinisches Reaktionsprodukt gefaßt werden. Löst man das Merkaptan in Eisessig und läßt Brom oder Chlor darauf einwirken, so erhält man das Sulfobromid respektiv das Sulfochlorid. Beim Behandeln des Merkaptans mit Methyljodid oder Dimethylsulfat in methylalkoholischer, alkalischer Lösung erhält man den Methyläther, und wenn das Methyljodid im Ueberschuß einwirkt, das Sulfoniumjodid. Konzentrierte Schwefelsäure ruft eine intensive Blaufärbung hervor, was auf der Bildung eines Thianthrenderivates[1]) beruht.

Die Diacetylverbindung des Merkaptans kann sowohl durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, als auch durch Anhydrid und Natriumacetat erhalten werden.

1) Fries und Volk, Ber. 1909, 1170.

Man löst 2 gr. Merkaptan in Essigsäureanhydrid und fügt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure oder einige Kryställchen Natriumacetat hinzu und erwärmt. Die Reaktion ist bald beendet und beim Abkühlen scheidet sich die Acetylverbindung ab, die durch Zusatz von Wasser noch vollständig ausgefällt wird.

Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und heißem Benzin, schwer löslich in kaltem Benzin und unlöslich in Alkali und Soda. Aus heißem Benzin krystallisiert die Acetylverbindung in langen, weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 110° schmelzen.

0.1467 gr. Sbst. gaben 0.2320 gr. CO_2 und 0.0382 gr. H_2O

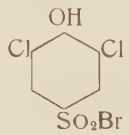
Berechnet für $C_{10}H_8Cl_2SO_3$	Gefunden:
Mgw. = 279.02	
C = 43.07	43.17
H = 2.87	2.92

Die Monoacetylverbindung wurde erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Merkaptan ohne Zusatz von Schwefelsäure oder Natriumacetat. Man löst 2 gr. Merkaptan in Essigsäureanhydrid und kocht 20 Minuten lang am Rückflußkühler. Dann läßt man erkalten und fällt mit Wasser. Die Monoacetylverbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Benzin. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.1700 gr. Sbst. gaben 0.2068 gr. AgCl und 0.1714 gr. $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_6Cl_2SO_2$	Gefunden
Mgw. = 237.01	
Cl = 29.93	30.06
S = 13.57	13.81.

Einwirkung von Brom. Wie andere Merkaptane läßt sich auch diese Verbindung leicht in das Sulfobromid



überführen (vergl. auch Einleitung). Man läßt die Einwirkung in Eisessiglösung vor sich gehen. Man löst 4 gr. Merkaptan in 40 gr. Eisessig, gibt 10 gr. Brom hinzu und läßt das Reaktionsgemisch mehrere Tage stehen. Nachdem man den größten Teil des Eisessigs unter dem Abzug verdunstet hat, krystallisiert das Sulfobromid in schönen, langen, farblosen Nadeln aus. Man saugt dieselben ab und wäscht gut mit verdünntem Eisessig nach. Die Substanz wird auf Ton getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Das Sulfobromid ist leicht löslich in Alkali, Aether, Alkohol, Benzol und heißem Eisessig, schwer löslich in Benzin, Ligroin und kaltem Eisessig.

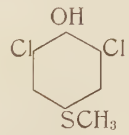
0.2143 gr. Sbst. gaben 0.2324 Hal.Ag und 0.1644 gr. $BaSO_4$
Durch Glühen des Tiegels im Chlorstrom verlor die Sbst. 0.0311 gr. Gewicht.

Berechnet für $C_6H_3Cl_2BrSO_3$ Mgw. 305.95	Gefunden:
Cl = 23.17	23.04
Br = 26.14	26.02
S = 10.48	10.59

Die Einwirkung von Chlor verläuft in Eisessiglösung wie die des Broms, es entsteht das oben beschriebene Sulfochlorid.

Man löst 2 gr. Merkaptan in 20 gr. Eisessig und leitet Chlor bis zur Sättigung ein. Man läßt einige Zeit stehen und dunstet den überschüssigen Eisessig unterm Abzug ab und krystallisiert das ausgeschiedene Sulfochlorid aus Eisessig um. Es krystallisiert in feinen Nadeln, die bei 126° schmelzen. Sie sind identisch mit dem schon oben beschriebenen Sulfochlorid und zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln. Eine Mischprobe beider Substanzen ergab ebenfalls den Schmelzpunkt 126°.

2.6-Dichlorphenol-4-methylsulfid.



7 gr. Dichlorthiohydrochinon werden in 10 gr. Methylalkohol und 11.5 gr. einer 5% Lösung von Natrium in Methylalkohol (1 Atom Natrium auf ein Molekül Merkaptan) gelöst und dann unter Kühlung mit Wasser allmählich mit 7.5 gr. Methyljodid versetzt. Man läßt kurze Zeit stehen nnd vertreibt das überschüssige Jodmethyl durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nachdem man mit Wasser verdünnt hat, scheidet sich das Methylsulfid zuerst ölig ab. Es wird jedoch nach längerem Stehen fest und besitzt einen bläulichen Schimmer. Es ist leicht löslich in Alkali, Aether, Benzin, Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Ligroin. Es wird aus Ligroin umkrystallisiert und scheidet sich in wasserhellen Nadeln und Täfelchen vom Schmp. 69° aus. Beim Aufbewahren an der Luft färbt es sich rosa. Zur Analyse wurde die Substanz im Röhrenexsiccator bei Gegenwart von etwas Paraffin getrocknet.

0.2106 gr. Sbst. gaben 0.3124 gr. CO_2 und 0.0552 gr. H_2O.

Berechnet für $C_7H_6Cl_2SO$	Gefunden:
Mgw. 209.01	
C = 40.22	40.45
H = 2.87	2.93.

Bedeutend bessere Ausbeuten erhält man bei Anwendung von Dimethylsulfat. Wendet man nicht mehr wie ein Molekül Methylsulfat auf ein Molekül Merkaptan an, so entsteht kein Dimethylester; die OH-Gruppe wird nicht methyliert.

Man löst in einem Gefäß ein Molekül Merkaptan in $3^1/_2$ bis 4 Molekülen Alkali — auf je 1 gr. Alkali 10 gr.

Wasser — filtriert von den Verunreinigungen in einen Erlenmeyerkolben ab. Dann gibt man langsam unter beständigem Kühlen ein Molekül Dimethylsulfat hinzu und schüttelt einige Zeit gut durch. Hierauf säuert man an und das Methysulfid scheidet sich in fast quantitativer Menge aus. Es wird getrocknet und aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Das Methylsulfid zeigt die gleichen Eigenschaften, wie das nach der ersten Methode dargestellte Methylsulfid. Ein Gemisch beider Substanzen schmilzt einheitlich bei 69°.

Acetylverbindung: Man verreibt 2 gr. Methylsulfid mit etwas geschmolzenem Natriumacetat und gibt soviel Essigsäureanhydrid hinzu, als zum Lösen des Methylsulfids in der Wärme erforderlich ist. Alsdann kocht man 10—20 Minuten am Rückflußkühler, läßt erkalten und fällt die Acetylverbindung mit Wasser. Sie kommt ölig heraus, wird jedoch bald fest, sobald man sie mit Wasser gut durchschüttelt. In Alkali unlöslich, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und kommt in schönen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 79—80° heraus. Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Tage im Vakuumexsiccator getrocknet.

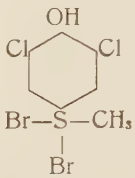
0.2810 gr. Sbst. gaben 0.2547 gr. $BaSO_4$ und 0.3219 gr. AgCl.

Berechnet für $C_9H_8Cl_2SO_2$	Gefunden:
Mgw. 251.02	
Cl = 28.24	28.32
S = 12.77	12.48.

Einwirkung von Brom auf das 2.6-Dichlor-1-phenol-4-methylsulfid.

Bei der Einwirkung von Brom entsteht zunächst ein Dibromadditionsprodukt, das aber leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Dichlorbrommethylsulfid übergeht.

Dibromadditionsprodukt.



Man kann das Brom in Eisessiglösung oder in Chloroformlösung einwirken lassen. Im ersten Falle sind die Ausbeuten besser und die Abscheidung erfolgt rascher, im zweiten Fall erhält man größere Krystalle. Man löst 1 gr. Methylsulfid in 4 ccm Eisessig und gibt eine Lösung von 0.8 gr. Brom in einem ccm Eisessig unter Kühlen hinzu. In wenig Augenblicken erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt mit wenig wasserfreiem Aether gewaschen und dann im Vakuumexsiccator kurze Zeit getrocknet wird.

I. 0.4461 gr. Sbst. gebrauchten 22.8 ccm n/10 Thiosulfatlösung,
II. 0.3696 gr. Sbst. gebrauchten 18.9 ccm n/10 Thiosulfatlösung

	Berechnet	Gefunden: I.	II.
Br. =	43.25	40.74	40.85.

Die etwas niedrigen Werte von Brom erklären sich dadurch, daß das Dibromid sehr unbeständig ist und sehr rasch Brom abspaltet.

Das Perbromid läßt sich aus heißem Chloroform umkrystallisieren. Man erhält es dabei in monoklinen Täfelchen in zwei Modifikationen in einer gelbroten und in einer braunschwarzen. Es ist aber nicht gelungen, die dunkle Varietät in größeren Mengen zu erhalten, da diese bald in die hellgelbe übergeht. Beide Modifikationen bilden sich auch, wenn das Dibromid in Chloroformlösung dargestellt wurde. Man löst 1 gr. Methylsulfid in 4 ccm Chloroform und gibt eine Lösung von 0.8 gr. Brom in einem ccm Chloroform hinzu und läßt einige Zeit stehen. Man erhält größere Krystalle und es scheint auch, daß das Perbromid in Chloroformlösung beständiger ist. Die

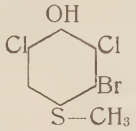
Krystalle wurden abgesaugt, und $^1/_2$ Stunde lang im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.4681 gr. Sbst. gebrauchten 24.23 ccm n/10 Thiosulfatlösung,

Berechnet	Gefunden:
Br = 43.25	41.45.

Läßt man das Perbromid längere Zeit gut gerieben im Vakuumexsiccator oder an der Luft stehen, so bildet sich unter Bromabspaltung der Methyläther zurück. Die letzten Reste des Broms gehen jedoch nur sehr langsam weg, sodaß die vollständige Rückbildung in Methylsulfid erst nach 10—14 Tagen vollendet ist. In Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt, bildet sich das Sulfoxyd, allerdings in schlechter Ausbeute, sodaß diese Methode bei der späteren Darstellung desselben nicht angewandt wurde.

2.6-Dichlor-3-brom-1-phenol-4-methylsulfid.



Diese Verbindung bildet sich, wenn das Methylsulfid in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom längere Zeit in Berührung bleibt. Zunächst entsteht das Perbromid, das aber nach einiger Zeit verschwindet und in das gebromte Dichlormethylsulfid übergeht. Auch das reine Perbromid geht in Eisessiglösung bald in das Bromsubstitutionsprodukt über. Ebenso erhält man letzteres aus der Mutterlauge bei der Darstellung des Dibromids. Es krystallisiert darin in gelben Nädelchen, die abgesaugt und auf Ton gebracht sich allmählich entfärbten.

1 Teil Methylsulfid wurde in 4 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 Tl. Brom in einem ccm Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb dann mehrere Tage sich selbst überlassen. Es wurde eine starke Bromwasserstoffentwicklung beobachtet, die nach 3 Tagen nachließ. Der Krystallbrei wurde abgesaugt, auf Ton ge-

bracht und im Vakuumexsiccator getrocknet. Alsdann wurde der Körper aus Eisessig umkrystallisiert. Es schieden sich schöne, weiße, seidenglänzende Nädelchen von Schmp. 133° ab. Ungleich rascher geht die Ueberführung des Dibromids in das Bromsubstitutionsprodukt, wenn man das Dibromid in Eisessiglösung ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich dann das gebromte Produkt in gelben Nädelchen aus.

Das 2.6-Dichlor-3-brom-1-phenol-4-methylsulfid ist ohne Veränderung in Alkali löslich. Ein Bromadditionsprodukt hat nicht erhalten werden können. Mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd entsteht das Sulfon. Das Sulfoxyd, das sich wohl bei der Einwirkung berechneter Mengen Perhydrols bilden würde, ist nicht dargestellt worden.

0.1614 gr. Sbst. gaben 0.1710 gr. CO_2 und 0.0312 gr. H_2O.
0.1540 gr. Sbst gaben 0.2518 gr. Halogensilber und 0.1202 gr. $BaSO_4$.
Im Chlorstrom verlor das Halogensilber 0.0240 gr.

Berechnet für $C_7H_5Cl_2BrSO$	Gefunden:
Mgw. 287.96	
C = 29.16	28.90
H = 1.77	2.12
Cl = 24.54	24.46
Br = 27.67	27.49
S = 11.16	10.78.

Acetylverbindung. Man verreibt 1 gr. 2.6-Dichlor-3-brom-1-phenol-4-methylsulfid mit einer kleinen Menge geschmolzenen Natriumacetats, fügt 2.5 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und erwärmt das Gemisch 20 Minuten lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Auf Zusatz von Wasser erstarrt das anfangs ölige Produkt; man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und krystallisiert aus Eisessig um, aus dem es in schönen perlmutterglänzenden Nadeln vom Schmp. 121° herauskommt.

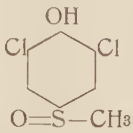
0.1729 gr. Sbst. gaben 0.2584 gr. 2AgClAgBr und 0.1265 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_7Cl_2BrSO_2$	Gefunden:
Mgw. 329.97	
Cl = 22.58	22.33
Br = 25.46	25.18
S = 10.19	10.04.

Einwirkung von Perhydrol auf 2.6-Dichlor-1-phenol-4-methylsulfid.

Bei der Behandlung des Methylsulfids in Eisessiglösung mit Perhydrol wurden je nach den Bedingungen drei verschiedene Körper erhalten, und zwar das Sulfoxyd, das Sulfon oder eine Doppelverbindung von Sulfoxyd und Sulfon[1]).

2.6-Dichlor-1-phenol-4-methylsulfoxyd.



Man löst 5 gr. Methylsulfid in wenig Eisessig und gibt allmählich unter gutem Kühlen die berechnete Menge (3.5 gr.) Perhydrol hinzu. Dann läßt man das Kölbchen noch einige Zeit in kaltem Wasser stehen und überläßt das Reaktionsgemisch mehrere Tage sich selbst. Nach zwei bis drei Tagen hatte sich ein Körper abgeschieden, der aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurde. Das Sulfoxyd bildet schöne weiße Tafeln und Säulen, deren Schmelzpunkt bei 156° liegt. Es ist schwer löslich in Aether, Ligroin, Benzin, Benzol und kaltem Eisessig, etwas weniger in heißem Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und heißem Eisessig. Die im Vakuum bei 70° mehrere Tage getrocknete Substanz wurde zur Analyse verwandt.

0.1760 gr. Sbst. gaben 0.2242 gr. AgCl und 0.1855 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_6Cl_2SO_2$	Gefunden:
Mgw 225.01	
Cl = 31.51	31.50
S = 14.27	14.47.

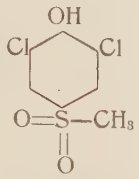
Acetylverbindung. 1 gr. Sulfoxyd wird in Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 10 Minuten am Rückflußkühler

1) Vergl. Hinsberg, Ber. 42, 1278.

gekocht. Dann wird die Acetylverbindung in der Kälte mit Wasser gefällt, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Sie ist schwer löslich in Ligroin und Benzin, leicht löslich und ohne Veränderung in Alkali, Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

Das Sulfoxyd läßt sich in Eisessiglösung mit verdünnter Salpetersäure zum Sulfon oxydieren. Bequemer ist jedoch die Darstellung des Sulfons mit Perhydrol. Das Sulfoxyd konnte ferner aus dem Perbromid erhalten werden. Die Ausbeute ist aber eine schlechte, und es bereitete anfangs große Schwierigkeiten, die Umwandlung überhaupt durchzuführen. Man löst das Perbromid in Eisessig und versetzt mit Wasser. Es scheiden sich alsbald gelbrote Flocken ab, die sich bald zu einem schmierigen Körper zusammenballen, der selbst nach tagelangem Stehen in kaltem Wasser nicht fest wurde. Man bringt das schmierige Produkt auf ein Uhrglas und reibt zuerst mit Methylalkohol und dann mit Aether an. Allmählich wird der Körper krystallinisch. Zur Reinigung wird er dann mit siedendem Benzol ausgezogen. Die Nebenprodukte gehen in Lösung, während das Sulfoxyd rein weiß zurückbleibt. Die verdünnte Eisessiglösung, aus der das Sulfoxyd gefällt wurde, wird mit Chloroform ausgezogen. Nachdem letzteres verdampft ist, wird der Rückstand wie oben angegeben gereinigt und dann wit der Hauptmenge aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 156°. Auch eine Mischprobe des aus dem Perbromid und des mit Perhydrol dargestellten Sulfoxyds zeigte denselben Schmelzpunkt. In Eisessiglösung bildet das Sulfoxyd durch Einwirkung von trocknem Bromwasserstoff das Perbromid zurück. Letzteres bildet sich auch, wenn man das in Eisessig gelöste Sulfoxyd mit einer bei 0° gesättigten Eisessiglösung von Bromwasserstoff versetzt.

2.6-Dichlor-1-phenol-4-methylsulfon.



Man löst in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen 3 gr. Methylsulfid in wenig Eisessig und gibt ohne zu kühlen allmählich 3.9 gr. Perhydrol hinzu. Die Lösung erwärmt sich und nimmt eine hellrote Farbe an. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man das Gemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbad und läßt es gut verkorkt 1 bis 2 Tage stehen. Nach dieser Zeit hatte sich ein weißer Körper ausgeschieden, dessen Krystalle von säulen- und tafelförmigem Habitus waren.

Das Sulfon zeigte keinen Schmelzpunkt. Es fing bei 165° langsam an zu verkohlen. Es ist leicht löslich in Alkali, Alkohol und heißem Eisessig, weniger in heißem Benzol, schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzin. Zur Analyse wurde das Sulfon aus Eisessig umkrystallisiert und bei 80° im Vakuum getrocknet.

0.1819 gr. Sbst. gaben 0.2147 gr. AgCl und 0.1778 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_6Cl_2SO_3$	Gefunden:
Mgw. 241.01	
Cl = 29.41	29.19
S = 13.31	13.42

Ferner konnte das Sulfon dargestellt werden durch Oxydation der Doppelverbindung von Sulfoxyd und Sulfon mit verdünnter Salpetersäure. Man löst diese Doppelverbindung in verdünntem Eisessig und gibt nach und nach einige Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzu und erwärmt $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Man läßt erkalten und über Nacht stehen. Am nächsten Morgen hatten sich schöne wasserhelle Täfelchen von quadratischem Habitus ausgeschieden. Das Sulfon zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, wie das nach der oben erwähnten

Methode dargestellte Sulfon. Zur Analyse wurde die Substanz einige Tage im Vakuum getrocknet.

0.1534 gr. Sbst. gaben 0.1850 gr. AgCl und 0.1482 gr. $BaSO_4$.

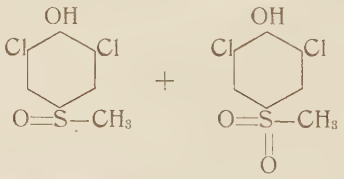
Berechnet für $C_7H_6Cl_2SO_3$	Gefunden:
Mgw. 241.01	
Cl = 29.41	29.81
S = 13.31	13.26.

Acetylverbindung: 1 gr. Sulfon wurde in 1—2 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser gefällt. Die Acetylverbindung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der feinen, farblosen Nadeln liegt bei 145°. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin und schwer löslich in Ligroin.

0.1976 gr. Sbst. gaben 0.1860 gr. AgCl und 0.1536 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_8Cl_2SO_4$	Gefunden:
Mgw 303.03	
Cl = 23.40	23.28
S = 10.58	10.67.

Doppelverbindung von Sulfoxyd und Sulfon.



10 gr. Methylsulfid waren in wenig Eisessig gelöst und mit 10 gr. Perhydrol (auf 1 Molekül Methylsulfid $1^1/_2$ Moleküle H_2O_2) versetzt worden. Nach mehreren Tagen hatte sich eine schöne weiße, einheitlich in Tafeln krystallisierte Substanz ausgeschieden. Der Körper ist schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzin, etwas weniger in heißem Benzol und verhältnismäßig leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig. Wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert, so fing die Substanz bei 165° an sich bräunlich zu färben und der Schmelzpunkt lag zwischen

198° und 206°. Aehnlich lagen die Verhältnisse, wenn der Körper aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Wurde aber in Eisessig gelöst und mit Wasser fraktioniert gefällt, so zeigte die erste Fraktion noch die oben erwähnten Eigenschaften, während die zweite Fraktion einen festen einheitlichen Schmelzpunkt bei 159° hatte. Dieser Versuch mit überschüssigem Perhydrol war angestellt worden, um zum Sulfoxyd zu gelangen. Die Analysen, sowohl vom Rohprodukt als auch von dem fraktioniert gefällten Körper zeigten Mittelwerte von Sulfoxyd und Sulfon. Da die Substanz ohne Frage einheitlich krystallisiert war und es trotz vieler Versuche nicht gelang, die beiden Körper von einander zu trennen, so ist wohl die Annahme berechtigt, den Körper als eine Doppelverbindung von Sulfoxyd und Sulfon anzusprechen. Hinsberg [1]) hat ähnliche Verhältnisse zwischen Disulfid und Sulfoxyd beobachtet. Auch traten hier die gleichen Erscheinungen beim Schmelzpunkt zu Tage. Die Analysensubstanz wurde mehrere Tage im Vakuum getrocknet.

I. 0.2752 gr. Sbst. gaben 0.3500 gr CO_2 und 0.0651 gr. H_2O,
II. 0.2668 gr. Sbst. gaben 0.3488 gr. CO_2 und 0.0624 gr H_2O,
III. 0.3782 gr. Sbst. gaben 0.4646 gr. AgCl und 0.3722 gr. $BaSO_4$,
IV. 0.1527 gr. Sbst. gaben 0.1871 gr. AgCl und 0.1533 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_4S_2O_5$		Gefunden:			
Mgw. 466.02		I.	II.	III.	IV.
C =	36.08	35.61	35.65	—	—
H =	2.58	2.65	2.62	—	—
Cl =	30.46	—	—	30.37	30.30
S =	13.75	—	—	13.52	13.78

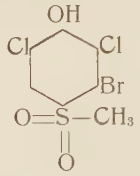
Acetylverbindung: Man löst 1 gr. der Doppelverbindung in Essigsäureanhydrid, fügt einige Körnchen Kaliumacetat hinzu und erhitzt 10 Minuten am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser und schüttelt gut durch, wodurch das anfangs ölige Produkt erstarrt. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum getrocknet.

1) Ber. 42, 1278,

0.2527 gr. Sbst. gaben 0.2526 gr. AgCl. und 0.2144 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{16}Cl_4S_2O_7$	Gefunden:
Mgw. 550.06	
Cl = 24.98	24.71
S = 11.33	11.62.

2.6-Dichlor-3-brom-1-phenol-4-methylsulfon.



Man versetzt in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen 2 gr. 2.6-Dichlor-3-brom-1-phenolmethylsulfid mit überschüssigem Perhydrol. Die Lösung erwärmt sich und zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad. Man läßt erkalten und einige Zeit stehen. Es haben sich schöne, wasserhelle tafelförmige Krystalle von quadratischem Habitus ausgeschieden. Das Sulfon wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 167°. Es ist leicht löslich in Alkohol, weniger in heißem Benzol und schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzin.

0.2246 gr. Sbst. gaben 0.3283 gr. Hal.Ag und 0.1634 gr. $BaSO_4$.

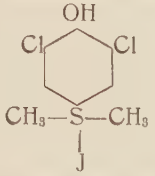
Berechnet für $C_7H_5Cl_2BrSO_3$	Gefunden:
Mgw. 319.95	
Cl = 22.16	21.87
Br = 24.99	24.70
S = 10.02	9.99.

Acetylverbindung. Man löst 0.8 gr. des Sulfons in Essigsäureanhydrid und gibt einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Dann erwärmt man 10 Minuten am Rückflußkühler und fällt nach dem Erkalten mit Wasser. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man die Acetylverbindung in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und Benzin.

0.2134 g. Sbst. gaben 0.1393 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_7Cl_2BrSO_4$	Gefunden:
Mgw. 361.96	
S = 8.87	8.96

2.6-Dichlor-1-phenol-4-dimethylsulfoniumjodid.



Das Sulfoniumjodid wurde anfangs aus dem Merkaptan dargestellt. Ein Mol.-Gew. Merkaptan wurde in Natronlauge gelöst, die drei bis vier Mol.-Gew. Natriumhydroxyd enthielt (auf je 1 gr. Natriumhydroxyd 10 gr. Wasser), mit Methylalkohol versetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In die kochende Flüssigkeit läßt man eine Lösung von einem Molekül Methyljodid in 2 Teilen Methylalkohol langsam zutropfen, erhält jedoch noch, um die Reaktion zu Ende zu führen, die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden. Dann dampft man das überschüssige Jodmethyl und den Methylalkohol ab und läßt erkalten. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich das Sulfoniumjodid, das durch etwas Jod blau gefärbt ist, krystallisiert aus. In der Regel wird ein Teil des Merkaptans nicht vollständig in das Sulfoniumjodid übergeführt, sondern es scheidet sich neben diesem Methylsulfid aus, das aber sehr leicht entfernt werden kann. Man krystallisiert aus heißem Wasser mit Zusatz einiger Tropfen Natriumbisulfitlösung um. Das Methylsulfid bleibt ungelöst auf dem Filter zurück, während das Sulfoniumjodid in Lösung geht und beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisiert.

Ungleich bessere Ausbeute hat die Darstellung aus dem fertigen Methylsulfid[1]) ergeben. 10 gr. Methylsulfid werden in 50 gr. 10% Kalilauge gelöst, mit 50 gr. Methylalkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. In diese kochende Lösung läßt man 15 gr. Jodmethyl in 50 gr.

1) Auffallend ist es, daß die von Glahn, Brune und Frohneberg dargestellten Methylsulfide sich nicht in die entsprechenden Sulfoniumjodide überführen ließen, während die Umwandlung des 2.6-Dichlor-1-phenol-4-methylsulfid in das entsprechende Sulfoniumjodid keine Schwierigkeiten bereitete.

Methylalkohol gelöst, langsam zutropfen und erhitzt, nachdem alles zugesetzt ist, noch 1 bis 2 Stunden. Dann dampft man das überschüssige Jodmethyl und den größten Teil des Methylalkohols ab und läßt erkalten. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich dann das Sulfoniumjodid, meist frei von Methylsulfid ab. Es ist ebenfalls bläulich gefärbt und wird wie oben angegeben gereinigt.

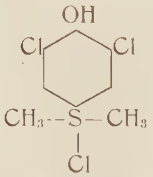
Das Sulfoniumjodid krystallisiert in feinen, weißen, seidenartig glänzenden Nadeln, die sich bei 110° unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzen.

0.3726 gr. Sbst. gaben 0.3721 gr. CO_2 und 0.0841 gr. H_2O,
0.1645 gr. Sbst. gaben 0.1098 gr. AgJ.

Berechnet für $C_8H_9Cl_2JSO$	Gefunden:
Mgw. 350.88	
C = 27.36	27.23
H = 2.56	2.51
J = 36.15	36.06

Um nachzuweisen, daß das Sulfoniumjodid unter Abspaltung von Jodmethyl schmilzt, wurden 0.5 gr. des Jodids in einem dünnwandigen Glasröhrchen auf 110° erhitzt und einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Substanz wurde flüssig, wobei zahlreiche Gasbläschen entwichen. Die Substanz wurde dann abgekühlt und wurde erst bei relativ niedriger Temperatur wieder fest. Die aus Ligroin umkrystallisierte Schmelze wurde im Vakuum getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag bei 69°. Auch eine Mischprobe mit früher dargestelltem Methylsulfid zeigte den Schmelzpunkt des letzteren.

2.6-Dichlor-1-phenol-4-dimethylsulfonium-chlorid.



Man löst in einem Erlenmeyerkölbchen das Sulfoniumjodid in der 10 bis 12fachen Menge Wasser und setzt

frisch gefälltes überschüssiges Chlorsilber hinzu. Dann erwärmt man unter gutem Umschütteln einige Zeit auf dem Wasserbade bis eine kleine Probe der abfiltrierten Flüssigkeit keine Jodreaktion mehr zeigt. Die Flüssigkeit wird dann vom zurückbleibenden Jodsilber abfiltriert und zur Krystallisation auf dem Wasserbade eingeengt. Das ausgeschiedene Sulfoniumchlorid wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Es krystallisiert radialfaserig in langen weißen, seidenglänzenden und zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich bei 150° unter Abspaltung von Chlormethyl zersetzen.

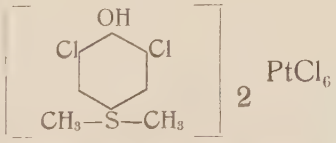
0.2867 gr. Sbst. gaben 0.3858 gr. CO_2 und 0.0908 gr. H_2O,
0.1943 gr. Sbst. gaben 0.1060 gr. AgCl.

Berechnet für $C_8H_9Cl_3SO$	Gefunden:
Mgw. 259.48	
C = 37.01	36.74
H = 3.47	3.54
Cl = 13.66	13.49.

Bei der Oxydation des Sulfoniumchlorids mit konzentrierter Salpetersäure von G.1.4 wird die Sulfogruppe abgespalten und durch NO_2 ersetzt. Dann wurde versucht durch Kochen des Chlorides mit Anilin und Chinolin Chlorwasserstoff abzuspalten und so zu einem chinoiden Körper zu gelangen. Dieser wurde jedoch nicht erhalten, da nicht Chlorwasserstoff, sondern Chlormethyl abgespalten und das Methylsulfid als Reaktionsprodukt zurückerhalten wurde.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Platin- und Chromsäuredoppelsalz dargestellt.

Platindoppelsalz des Sulfoniumchlorids.



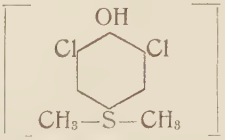
0.6 gr. Sulfoniumchlorid werden in wenig Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure

umkrystallisiert. Es scheiden sich beim Erkalten schöne ockergelbe Krystallblättchen aus.

0.2440 gr. Sbst. gaben 0.0552 gr. Pt.

Berechnet für $C_{16}H_{18}Cl_4S_2O_2PtCl_6$	Gefunden:
Mgw. 855.586	
Pt. 22.72	22.62.

Dichromat.

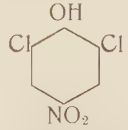


1 gr. Sulfoniumchlorid wird in wenig Wasser gelöst und mit einer Kaliumbichromatlösung versetzt. Sofort scheidet sich ein rot gefärbter Niederschlag ab. Aus heißem Wasser umkrystallisiert bildet das Chromsäuredoppelsalz schöne dunkelrote Blättchen.

0.8185 gr. Sbst. gaben 0.1869 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für $C_{16}H_{18}Cl_4S_2O_2Cr_2O_3$	Gefunden
Mgw. 664.31	
Cr. 15.69	15.63.

Oxydation von 2.6-Dichlor-1-phenol-4-dimethylsulfoniumchlorid mit Salpetersäure von G.1.4. Ueberführung in 2.6-Dichlor-4-nitrophenol.



Wie schon in der Einleitung hervorgehoben ist, gelang es mir nicht das Sulfoniumjodid und Chlorid in ein Thioniumchinon überzuführen. Ich habe nach dieser Richtung viele Versuche angestellt; ich konnte jedoch durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in der Kälte als auch in der Wärme kein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten. Höchst wahrscheinlich bilden sich Gemische von einfach nitrierten, zweifach nitrierten Sulfoniumverbindungen und Pikrinsäure. Eine glatte und einheitliche Reaktion erhielt ich durch Einwirkung von Salpetersäure von G.1.4 in der Kälte.

2 gr. 2.6-Dichlor-1-phenol-4-dimethylsulfoniumchlorid werden in einem kleinen Bechergläschen mit überschüssiger Salpetersäure von G.1.4 übergossen. Das Sulfoniumchlorid löst sich allmählich auf, die Flüssigkeit färbt sich braungelb, und gleichzeitig macht sich eine Stickoxydgasentwicklung bemerkbar. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein hellgelber Körper flockig ab. Man läßt das Reaktionsgemisch noch über Nacht stehen, saugt dann ab und trocknet auf Ton. Umkrystallisiert wurde das Oxydationsprodukt aus heißem verdünntem Eisessig oder Alkohol, aus denen es sich beim Erkalten in schönen, langen, gelben Nädelchen ausscheidet.

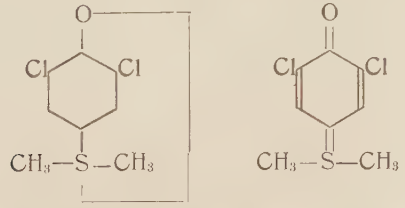
Beim Behandeln mit Alkali zeigt der Körper die charakteristische Eigenschaft der Nitrophenole, er erteilt nämlich der Lösung eine intensiv gelbe Farbe. Sein Natriumsalz ist schwer löslich. Der Körper schmeckt äußerst bitter. Der Schmelzpunkt liegt bei 124°.

Zur Analyse wurde der Körper im Röhrenexsiccator bei 80° getrocknet.

0.2007 gr. Sbst. gaben 0.2780 gr. AgCl. Schwefel war nicht vorhanden.
0.3058 gr. Sbst. gaben 19.3 ccm N (743 mm 19° t).

Berechnet für $C_6H_3Cl_2NO_3$	Gefunden:
Mgw. 207.97	
Cl = 34.25	33.99
N = 6.71	7.04.

2.6-Dichlor-1-phenol-4-dimethylsulfoniumanhydrid oder 2.6-Dichlor-p-dimethylthioniumchinon.



3 gr. Sulfoniumchlorid werden in wässriger Lösung mit 2 gr. frisch gefälltem Silberoxyd in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen unter häufigem Umschütteln längere

Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn eine kleine Probe der abfiltrierten Lösung keine Chlorreaktion mehr zeigt, ist die Reaktion beendet. Man filtriert dann ab, dampft ein, muß jedoch hierbei mehrmals von dem sich ausscheidenden fein verteiltem Silber abfiltrieren. Nach dem Erkalten kommt das Anhydrid in schönen, durchsichtigen, durch etwas Silberoxyd gelbbraun gefärbten Krystallen heraus.

Um das Rohprodukt zu reinigen, löst man es in absolutem Alkohol, schüttelt mit Tierkohle gut durch und setzt, nachdem man abfiltriert hat, soviel Aether zu, bis die Lösung trüb wird. Das Anhydrid krystallisiert daraus in farblosen, breiten, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 247°. Das Anhydrid reagiert schwach alkalisch und ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Aceton, Benzol und Benzin. Es lagert sehr leicht Halogenwasserstoffsäure an unter Rückbildung der Sulfoniumsalze.

0.1571 gr. Sbst. gaben 0.2474 gr. CO_2 und 0.0532 gr. H_2O,
0.2354 gr. Sbst. gaben 0.3058 gr. AgCl und 0.2506 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_8Cl_2SO$	Gefunden:
Mgw. 223.03	
C = 43.04	42.96
H = 3.61	3.78
Cl = 31.81	32.12
S = 14.38	14.62.

Das Anhydrid gleicht in seinem Verhalten dem von Glahn dargestellten 2.6-Dibrom-1-phenol-4-dimethylsulfoniumhydroxydanhydrid. Mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure geht es in das schon oben beschriebene Sulfoniumchlorid resp. Jodid über. Durch längeres Kochen mit Wasser wird Methylalkohol abgespalten und es bildet sich der Methyläther zurück.

Vorliegende Arbeit wurde vom Wintersemester 1908 bis Sommersemester 1910 im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, und

Herrn Prof. Dr. K. Fries

für ihre gütige Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Max Völker, Preuße, wurde geboren am 5. Juli 1885 zu Kirchhain, Kreis Kirchhain. Meine erste Schulbildung genoß ich in der Elementarschule meiner Vaterstadt und besuchte dann die dortige höhere Privatschule. Ostern 1898 trat ich in die Oberrealschule zu Marburg ein, welche ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich studierte S. S. 1904 bis W. S. 1906/07 in Marburg und bestand am 22. Februar 1907 das Verbandsexamen. Im S. S. 1907 besuchte ich die Universität München, kehrte jedoch in dem darauf folgenden W. S. nach Marburg zurück. Seit dem 1. Okt. 1910 bin ich Assistent an der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Rostock. Das Examen rigorosum bestand ich am 12. Juli 1911.